

fr2565229/pn

L1 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2008 THE THOMSON CORP on STN
ACCESSION NUMBER: 1986-014950 [03] WPINDEX
DOC. NO. CPI: C1986-006089 [21]
TITLE: Prepn. of epichlorohydrin by chlorinating allyl alcohol
- to 2,3-di:chloro-1-propanol, sepg. and recycling
hydrogen chloride, and saponifying (NL 2.1.86)
DERWENT CLASS: A41; A60; E13
INVENTOR: ISHIOKA R; MAKI K; MORI H; NAGATO N
PATENT ASSIGNEE: (SHOW-C) SHOWA DENKO KK
COUNTRY COUNT: 6

PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN IPC
DE 3520019	A	19860109	(198603)*	DE	30	[1]
FR 2565229	A	19851206	(198604)	FR		
NL 8501547	A	19860102	(198605)	NL		
JP 60258171	A	19851220	(198606)	JA		
US 4634784	A	19870106	(198704)	EN		
DE 3520019	C	19890831	(198935)	DE	[1]	
KR 9004927	B	19900712	(199131)	KO		
JP 04056833	B	19920909	(199240)	JA	8	

APPLICATION DETAILS:

PATENT NO	KIND	APPLICATION	DATE
DE 3520019	A	DE 1985-3520019	19850604
JP 60258171	A	JP 1984-113172	19840604
JP 04056833	B	JP 1984-113172	19840604
FR 2565229	A	FR 1985-8344	19850603
US 4634784	A	US 1985-741053	19850604

FILING DETAILS:

PATENT NO	KIND	PATENT NO
JP 04056833	Based on	JP 60258171

PRIORITY APPLN. INFO: JP 1984-113172 19840604

INT. PATENT CLASSIF.:

MAIN: C07D301-26
IPC RECLASSIF.: C07C0029-00 [I,C]; C07C0029-62 [I,A]; C07D0301-00 [I,C];
C07D0301-26 [I,A]; C07D0303-00 [I,C]; C07D0303-08 [I,A]

BASIC ABSTRACT:

DE 3520019 A UPAB: 20050423
Epichlorohydrin is prepd. by (a) reacting allyl alcohol with Cl₂
at
-30 to 20 deg.C and between 1 bar and 10 bars excess pressure, in an
aq.
soln. contg. 45-70 wt.% HCl, to form 2,3-dichloro-1-propanol, (b)
heating
the mixt. to separate at least part of the HCl as a gas, (c) recycling
this HCl to (a), (d) cooling mixt. to not above 40 deg. C, after

recovering at least part of the HCl in (b), when the liq. mixt.
separates into an aq. phase and an oil phase, (e) recycling at least part of the
aq. phase to (a), and (f) reacting the oil phase with an aq.-alkaline
soln. or suspension at 40-110 deg.C, to form epichlorohydrin; the oil
phase may be reacted directly or after increasing the purity of the
2,3-dichloro-1-propanol by sepn..

USE/ADVANTAGE - Epichlorohydrin (I) is a solvent, raw material
for epoxy resins and synthetic rubbers, and stabiliser for chlorinated
rubber. 2,3-Dichloro-1-propanol (II) is obtd. in high selectivity;
sepn. of organic solvent, contamination of the prod. with solvent, and loss
of prod. and solvent during distn. are avoided. Saponification of II is
simpler, due to absence of 1,3-dichloro-2-propanol and gives a high
yield of I. The total amt. of reaction mixt. is small and small appts. can be
used. Use of alkali to neutralise HCl is avoided.

MANUAL CODE: CPI: A01-E07; A08-A01; E07-A03A

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 565 229

21 N° d'enregistrement national :

85 08344

51 Int Cl⁴ : C 07 D 303/08, 301/02.

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 3 juin 1985.

30 Priorité : JP, 4 juin 1984, n° 59-113172.

43 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 49 du 6 décembre 1985.

60 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

71 Demandeur(s) : SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA,
société de droit japonais. — JP.

72 Inventeur(s) : Nobuyuki Nagato, Hideki Mori, Kenichiro
Maki et Ryoji Ishioka.

73 Titulaire(s) :

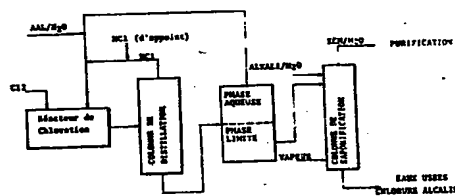
74 Mandataire(s) : Bugnion Associés.

54 Procédé de production d'épichlorhydrine.

57 L'invention concerne un procédé d'obtention d'épichlorhy-
drine.

On effectue les étapes suivantes :

- Réaction de l'alcool allylique avec le chlore, dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique contenant plus de 45 % à 70 % en poids d'acide chlorhydrique, pour former le 2,3-dichloro-1-propanol;
- Séparation d'au moins une partie de l'acide chlorhydrique;
- Recyclage de l'acide chlorhydrique, récupéré dans l'étape b, dans l'étape a;
- Séparation du mélange résultant;
- Recyclage d'au moins une partie de la phase aqueuse séparée dans l'étape d dans l'étape a; et
- Réaction de la phase huileuse séparée dans l'étape d, pour former l'épichlorhydrine.



FR 2 565 229 - A1

PROCEDE DE PRODUCTION

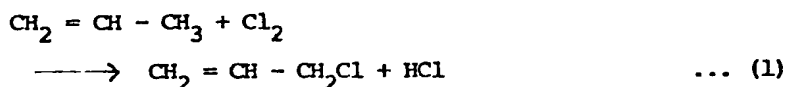
d'EPICHLORHYDRINE

5

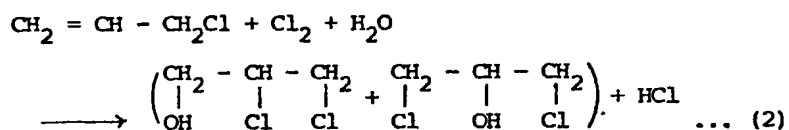
L'invention concerne un procédé de production d'épichlorhydrine utilisable par exemple comme solvant dans des domaines variés, comme matière première dans la production de résine époxy et de caoutchouc synthétique, et comme stabilisant de caoutchouc chloré.

Jusqu'à présent, l'épichlorhydrine était généralement obtenu comme le montrent les réactions (1), (2) et (3) ci-dessous, par les étapes suivantes : étape de synthèse (1) du chlorure d'allyle par la réaction de chloration du propylène, étape de synthèse (2) du dichloropropanol par la réaction d'hydrochloration du chlorure d'allyle, et l'étape de synthèse (3) de l'épichlorhydrine par la réaction de saponification du dichloropropanol.

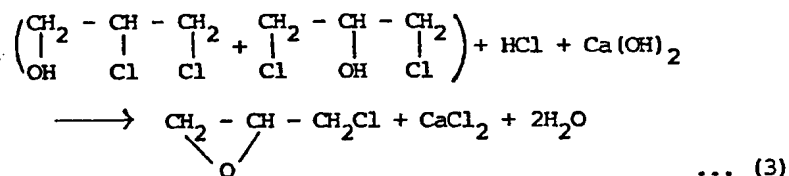
20



25



30



35

Toutefois, le procédé de production d'épichlorhydrine mentionné ci-dessus pose de sérieux problèmes du point de vue pratique, comme

décrit ci-dessous :

(A) La première étape (1) est généralement effectuée en l'absence de catalyseur, en phase vapeur. Néanmoins, cette étape (1) présente des inconvénients, en particulier du point de vue industriel, à savoir

5 que (i) dans la mesure où la température de la réaction est élevée, le rendement en produit attendu est faible en raison de la formation de différentes sortes de produits secondaires, (ii) il se produit l'engorgement du réacteur par les polymères formés par suite de la carbonisation de ces polymères, au contact du propylène avec le chlore,

10 et l'engorgement de l'échangeur calorifique se produit également, par le dépôt des polymères produits, lors du refroidissement du produit réactionnel gazeux par un solvant, et (iii) l'appareillage subit une forte corrosion provoquée par l'emploi du chlorure d'hydrogène à température élevée.

15 De plus, dans l'étape (2) mentionnée ci-dessus, étant donné que la solubilité du chlorure d'allyle dans l'eau est faible, la phase huileuse est formée lorsque l'augmentation de la concentration du chlorure d'allyle est souhaitée. Lorsque la réaction est effectuée dans ces conditions, le chlore est dissout dans la phase huile et la

20 réaction d'addition du chlore sur le chlorure d'allyle s'effectue au détriment de la réaction souhaitée du chlorure d'allyle avec l'eau. Il en résulte que la réaction secondaire de formation du trichloropropane est renforcée. Afin de supprimer cette réaction secondaire, la réaction devrait s'effectuer en présence d'une faible concentration

25 en chlorure d'allyle, ce qui entraînerait cependant la production du dichloropropanol attendu sous forme de solution à faible concentration.

Lorsque le dichloropropanol est obtenu avec une faible concentration, l'étape (3) mentionnée ci-dessus nécessite une quantité d'énergie excessive. En effet, lorsque l'épichlorhydrine attendu est entraîné

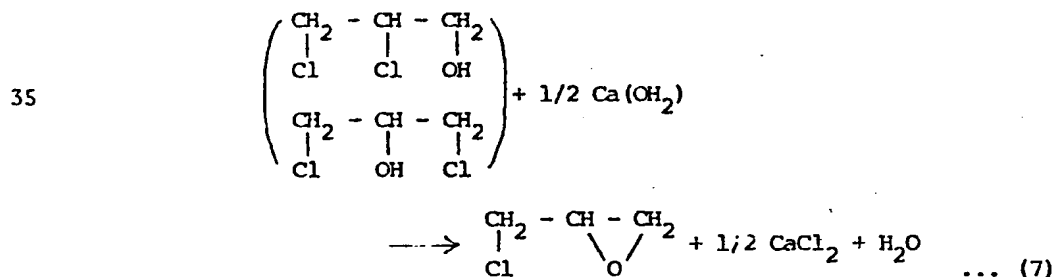
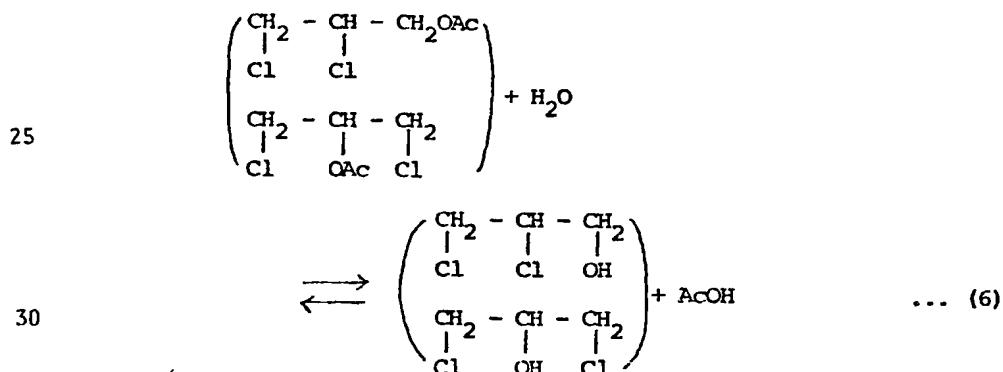
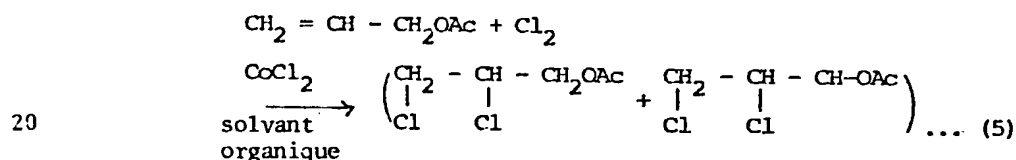
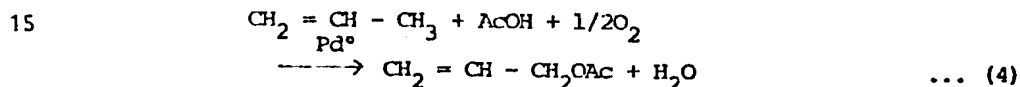
30 à la vapeur pendant que s'effectue la saponification de la réaction (3), de l'énergie supplémentaire est requise (c'est-à-dire de l'énergie de chauffage correspondant à la chaleur sensible) pour élever la température de la solution à faible concentration en dichloropropanol, et une quantité excessive de vapeur est nécessaire pour entraîner l'épichlorhydrine attendu, en raison de sa faible concentration.

35

De plus, étant donné que le dichloropropanol formé dans la réaction (2) mentionnée ci-dessus est obtenu sous la forme d'un mélange de deux

isomères (à savoir les produits 1,3 -dichloro et 2,3-dichloro), les conditions de saponification des deux isomères ne peuvent être rendues optimales simultanément, car les vitesses de réaction de saponification des isomères sont extrêmement différentes. Il s'en suit que l'augmentation de rendement en épichlorhydrine attendu est naturellement limitée. De plus, dans le procédé classique mentionné ci-dessus, une quantité importante de chaux est malheureusement consommée pour neutraliser le chlorure d'hydrogène formé en proportion équimoléculaire dans la réaction (2).

Diverses tentatives ont été faites afin d'éliminer les problèmes ou inconvénients ci-dessus. Par exemple, le procédé représenté par les équations de réaction (4) à (7) suivantes, est publié dans Khim. Prom. N° 6, 328-335 (1982).



Toutefois, ces réactions présentent toujours divers problèmes et inconvénients d'ordre pratique, bien que le procédé soit avantageux du fait que la réaction peut s'effectuer à une concentration plus élevée que dans le cas mentionné ci-dessus. Par exemple, dans

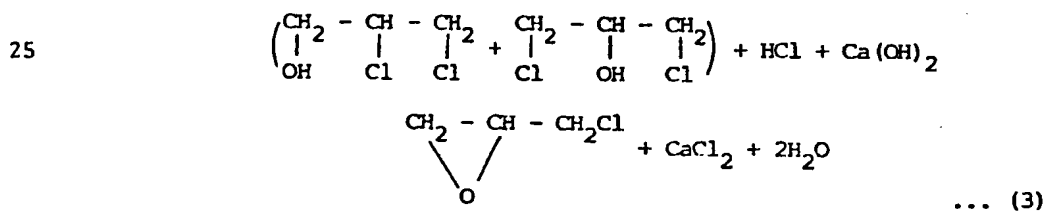
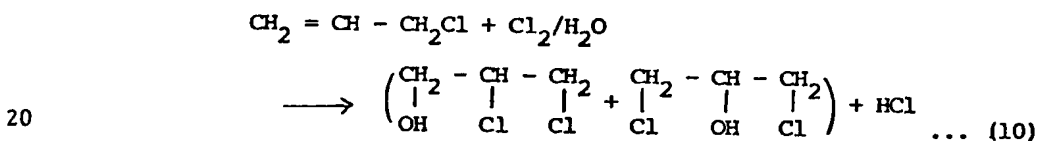
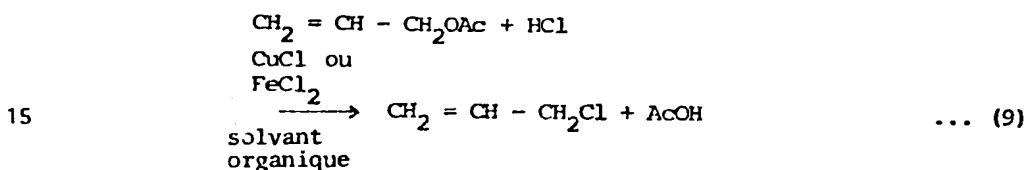
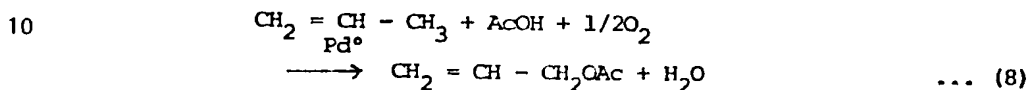
5 l'étape (5) de chloration mentionnée ci-dessus, le catalyseur CoCl_2 doit être séparé après la réaction. De plus, le rendement en produit attendu n'est pas élevé (par exemple 47,5 à 84,2 %) et, de ce fait, l'acétate d'allyle non réagi doit être séparé et récupéré. Il se produit en outre des réactions secondaires de substitution avec le chlore et, en conséquence, le groupe méthyle du groupe acétyl est par exemple 10 chloré, de sorte que l'acide acétique est consommé en pure perte et du chlorure d'allyle est formé comme produit secondaire. Le produit chloré résultant est obtenu sous la forme d'un mélange des isomères 2,3-dichloro et 1,3-dichloro et, en conséquence, le rendement en produit 15 attendu dans l'étape de saponification est naturellement limité. De plus, bien que le solvant organique utilisé dans la réaction (5) doit être récupéré, une partie du solvant organique est inévitablement perdue pendant la distillation.

20 Dans l'étape réactionnelle (6) mentionnée plus haut, la réaction est équilibrée et, de ce fait, le rapport du H_2O et de l'acétate de dichloropropyle au dichloropropanol doit être augmenté afin d'accroître le taux de conversion. Néanmoins, étant donné que l'acétate de dichloropropyle de départ présente le point d'ébullition le plus élevé dans le système équilibré, tout le mélange réactionnel y compris l'eau, 25 ainsi que les produits de la réaction tels que l'acide acétique et le dichloropropanol, doivent être évaporés afin de récupérer l'acétate de dichloropropyle non réagi pour le recycler. Cela signifie qu'une proportion importante de l'énergie calorifique est nécessaire pour accroître le taux de conversion de la réaction (6). De plus, bien qu'un produit 30 secondaire obtenu par chloration du groupe acétyl dans la réaction de chloration (5) soit converti en acide monochloracétique dans la réaction d'hydrolyse (6), sa séparation du 2,3-dichloro - 1 - propanol attendu est difficile car le point d'ébullition de l'acide monochloracétique est de 187°C , ce qui est proche du point d'ébullition du 2,3-dichloro- 35 1-propanol.

Dans la réaction de saponification (7) mentionnée plus haut, il est

difficile de rendre optimales les conditions réactionnelles à cause de la différence entre les vitesses de réaction des isomères 2,3-dichloro et 1,3-dichloro, comme mentionné plus haut.

Une autre proposition destinée à éliminer les problèmes ou inconvénients du cas classique mentionné ci-dessus, est représentée par les réactions (8) à (10) suivantes, telles que publiées dans Compend. - Dtsch. Geo. Mineraloelwiss. Kohlchem. p. 318-326 (1975).



Ce procédé est avantageux en ce que les sélectivités des équations (8) et (9) sont d'environ 90% et 96 % respectivement et en conséquence, la sélectivité lors du passage du propylène au chlorure d'allyle est

d'environ 86,4% , ce qui est supérieur de plus de 10 % à celle du procédé classique. Toutefois, ce procédé présente encore les inconvénients suivants :

5 (i) La réaction (9) doit être effectuée en présence d'un catalyseur CuCl ou FeCl_2 , dans un système anhydre, afin d'éviter l'hydrolyse. En conséquence, l'eau doit être éliminée du mélange réactionnel de la réaction précédente (8) qui produit de l'eau et qui est généralement effectuée en présence d'eau.

10 (ii) La réaction (9) nécessite également la mise en oeuvre du coûteux chlorure d'hydrogène anhydre.

(iii) Afin de séparer et récupérer le catalyseur à partir du mélange réactionnel, l'acétate d'allyle non réagi, l'acide acétique produit, le solvant et autres, doivent être éliminés par distillation.

15 (iv) Etant donné que la réaction qui suit l'équation (10) est la même que dans le procédé classique mentionné plus haut, les mêmes problèmes et inconvénients sont toujours impliqués dans ce procédé.

20

L'invention a pour objectif d'éliminer les inconvénients ou problèmes, mentionnés plus haut, de la technique antérieure, et de proposer un procédé industriel avantageux pour la production d'épichlorhydrine.

25 D'autres objectifs et avantages de l'invention vont apparaître de la description ci-après.

L'invention propose un procédé de production d'épichlorhydrine comprenant les étapes de :

30 (a) réaction de l'alcool allylique avec le chlore à une température de -30°C à 20°C , sous une pression de 0 à 10 atm. (pression au manomètre), dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique contenant plus de 45 % à 70 % en poids d'acide chlorhydrique, pour former le 2,3-dichloro - 1 -propanol ;

35 (b) séparation d'au moins une partie de l'acide chlorhydrique par chauffage du mélange réactionnel obtenu dans l'étape (a), pour récupérer l'acide chlorhydrique sous forme de gaz ;

(c) recyclage du chlorure d'hydrogène, récupéré dans l'étape (b), dans l'étape (a) ;

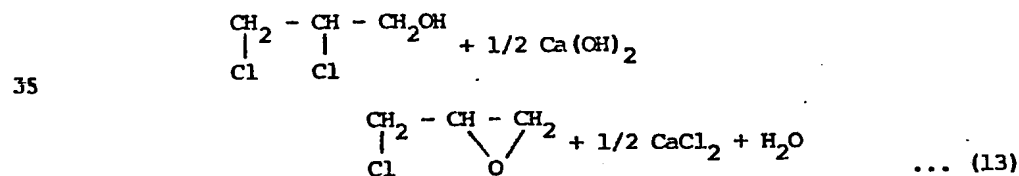
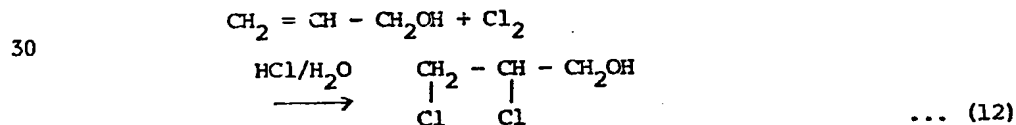
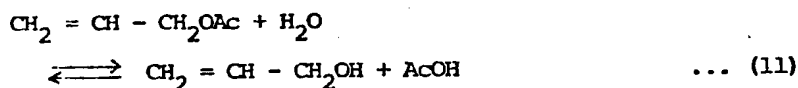
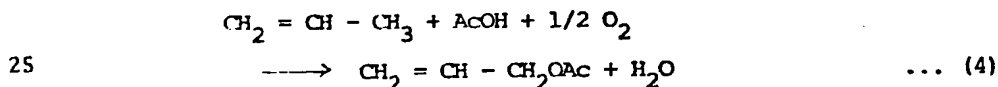
(d) séparation du mélange liquide résultant après récupération d'au moins une partie de l'acide chlorhydrique dans l'étape (b), en une phase aqueuse et une phase huileuse, par refroidissement du mélange liquide résultant à une température de 40°C au moins ;

(e) recyclage d'au moins une partie de la phase aqueuse séparée dans l'étape (d), dans l'étape (a) ; et

(f) réaction de la phase huileuse séparée dans l'étape (d), directement ou après augmentation de la pureté du 2,3-dichloro - 1 - propanol contenu dans la phase aqueuse, par une opération de séparation avec une solution ou suspension alcaline aqueuse, à une température de 40°C à 110°C, pour former l'épichlorhydrine.

L'invention va être mieux comprise à l'aide de la description ci-après et en regard du dessin annexé. La figure 1 est un schéma bloc du mode de réalisation préféré du présent procédé.

Conformément à l'invention, l'épichlorhydrine désiré peut être préparé à partir du propylène, par les réactions suivantes :



(I) Production de l'alcool allylique de départ (équations (4) et (11))

Comme le montre l'équation (4), on fait réagir du propylène, de l'oxygène ou un gaz contenant de l'oxygène, et de l'acide acétique, en présence d'un acétate alcalin et de palladium comme catalyseur, et, éventuellement, d'un composé du cuivre sur un support en phase vapeur, par exemple à 100 à 300°C et sous 0 à 30 atm (au manomètre), pour obtenir l'acétate d'allyle attendu, comme décrit par exemple dans la publication japonaise de brevet non examinée (Kokai) n° 60-32747. L'acétate d'allyle ainsi formé est refroidi, le produit désiré est recueilli et un mélange homogène est préparé par addition d'une solution aqueuse d'acide acétique au produit recueilli. On fait passer le mélange homogène à travers un réacteur tubulaire rempli d'une résine échangeuse d'ions fortement acide, et chauffé par un milieu calorifique. Le mélange réactionnel obtenu est distillé de façon à obtenir une solution aqueuse d'alcool allylique à concentration élevée.

(II) Réaction de chloration (équation (12))

Jusqu'à présent, divers procédés ont été proposés afin de produire le 2,3-dichloro-1-propanol par chloration de l'alcool allylique avec du chlore moléculaire. Par exemple, au début, de l'alcool allylique anhydre a été chloré avec du chlore sec sans utiliser de solvant, comme décrit par exemple dans Tormoe, Ber., 24, 2670 (1891). La chloration est effectuée en utilisant comme solvant du disulfure de carbone, comme décrit par exemple dans J. Chem. Soc., 105, 1238 (1914). Toutefois, le rendement en 2,3-dichloro-1-propanol dans ces procédés est d'environ 20 à 40 %.

D'un autre côté, la publication japonaise de brevet non examinée (Kokai) n° 46-1361, décrit un procédé pour la production de eichloro-propanol avec un rendement élevé (97 à 99 %), par utilisation d'une solution saturée de chlorure d'hydrogène dans un éther à faible point d'ébullition. Néanmoins, il se forme dans ce procédé un mélange à environ 10 % en poids de 1,3-dichloro-2-propanol renfermé dans le 2,3-dichloro-1-propanol attendu, et les problèmes de séparation du solvant et de pertes en produit et en solvant pendant la purification

par distillation ne sont toujours pas résolus. La publication japonaise de brevet examinée (Kokoku) n° 48-18207 décrit, comme procédé d'obtention du 2,3-dichloro-1-propanol sans formation de 1,3-dichloropropanol comme produit secondaire, un procédé où le 2,3-dichloro-1-propanol est obtenu par utilisation, comme solvant, d'un alcool aliphatique inférieur saturé de chlorure d'hydrogène, avec un rendement élevé (96,9 % à -40°C, 93,8 % à 0°C). Cependant, dans ce cas encore, les problèmes mentionnés plus haut de séparation du produit désiré du solvant, et la perte de solvant, restent toujours posés.

De plus, la publication japonaise de brevet examiné (Kokoku) n° 37-17206 décrit un procédé de production du 2,3-dichloro-1-propanol désiré, par chloration en solution aqueuse saturée en chlorure d'hydrogène, sans utilisation d'un solvant organique. Toutefois, bien qu'il soit décrit que du 1,3-dichloro-2-propanol n'est pas obtenu en tant que produit secondaire, le rendement n'est que de 50 à 70 %, et du monochlorure de glycérol ainsi que des oligomères sont malheureusement obtenus comme produits secondaires.

Au contraire, dans l'étape de chloration selon l'invention, il s'est avéré que le 2,3-dichloro-1-propanol souhaité pouvait être obtenu avec un rendement de 90 % ou plus, pratiquement sans obtention de 1,3-dichloro-2-propanol comme produit secondaire, lorsque la chloration était effectuée au sein d'une solution aqueuse ayant une concentration en chlorure d'hydrogène supérieure à 45 % en poids, mais inférieure à 70 % en poids. Cela signifie que l'étape de chloration selon l'invention est caractérisée par l'utilisation, comme solvant, d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène, dont la concentration en chlorure d'hydrogène est supérieure à 45 % en poids mais inférieure à 70 % en poids, de préférence 50 à 60 % en poids, dans la production du 2,3-dichloro-1-propanol désiré, par réaction de l'alcool allylique avec le chlore.

Comme le savent les spécialistes de cette branche, la concentration maximum en chlorure d'hydrogène de la solution d'acide chlorydrique, à température et pression ambiantes, est d'environ 36 % en poids. En conséquence, afin de maintenir la concentration en chlorure d'hydrogène dans une solution aqueuse à plus de 45 % en poids, la température

de la solution aqueuse doit être réduite ou la pression de la solution aqueuse doit être augmentée. Néanmoins, étant donné que l'alcool allylique de départ est présent, en commun avec le chlorure d'hydrogène, dans le système réactionnel selon l'invention, il n'est pas difficile de maintenir la concentration élevée du chlorure d'hydrogène dans le mélange réactionnel, en comparaison avec le système constitué par de l'eau et du chlorure d'hydrogène.

Afin de maintenir la concentration en chlorure d'hydrogène de la solution aqueuse à un niveau supérieur à 45 % en poids, la chloration selon l'invention est effectuée à une température de -30°C à 20°C, de préférence -15 à 10°C, sous une pression de 0 à 10 atm (manométrique), de préférence 0 à 5 atm (manométrique). Lorsque l'alcool allylique est chloré dans une solution aqueuse ayant la concentration élevée, mentionnée ci-dessus, en chlorure d'hydrogène, conformément à l'invention, la proportion obtenue de produits secondaires indésirables tels que le monochlorure de glycérol et des oligomères, peut être considérablement abaissée. Toutefois, l'utilisation d'une proportion trop élevée de chlorure d'hydrogène sous une pression trop forte, provoque une augmentation indésirable de la proportion d'autres produits secondaires, en particulier, le 1,2,3-trichloropropane et le chlorure d'allyle. Cette tendance se renforce avec l'élévation de la température réactionnelle. Néanmoins si la température de la réaction ne dépasse pas 20°C et que la pression n'excède pas 10 atm (manométrique), la formation des produits secondaires indésirables peut être pratiquement éliminée.

S'il est vrai que le rendement en produit attendu augmente lorsque la température de la réaction décroît, dans le présent procédé, l'emploi d'une température réactionnelle trop basse provoque un accroissement indésirable de l'énergie de refroidissement requise et parfois, la solidification du mélange réactionnel, suivant la composition du mélange réactionnel. De ce fait, la réaction est effectuée de préférence à une température de -20°C ou plus. Bien qu'il n'y ait pas de concentration critique de l'alcool allylique de départ, l'alcool allylique est utilisé de préférence dans une proportion telle que la proportion totale d'alcool allylique et du produit attendu, le 2,3-dichloro-1-propanol, soit de 0,1 à 5 parties en poids, basée sur une partie

en poids d'eau. La pression pendant la réaction correspond à la tension de vapeur du HCl dissout dans le mélange réactionnel à la température réactionnelle, et elle dépend donc fortement, par exemple, de la composition et de la température du mélange réactionnel.

5 Dans l'étape de chloration selon l'invention, la proportion de chlore consommée dans la réaction peut être d'environ 1,05 mole ou moins, calculé sur 1 mole d'alcool allylique. Ainsi, le 2,3-dichloro-1-propanol attendu peut être obtenu de façon presque quantitative à partir de l'alcool allylique. Ainsi, le rendement en produit attendu
10 de la présente étape de chloration est augmenté de 20 % ou plus par rapport au procédé classique (environ 72 %).

Selon la présente étape de chloration, une partie du chlorure d'hydrogène est récupérée par chauffage du mélange réactionnel dans une colonne de récupération de HCl, et le chlorure d'hydrogène récu-
15 péré est recyclé dans l'étape de chloration (ou le réacteur de chloration), comme le montre la figure 1. Ainsi, étant donné que le chlorure d'hydrogène et l'eau sont soumis à une distillation azéotrope à une concentration en chlorure d'hydrogène d'environ 20% en poids, le chlorure d'hydrogène présent en excès de la composition
20 azéotropique est aisément récupéré sous forme de chlorure d'hydrogène gazeux. Lorsque le mélange liquide obtenu est refroidi à une température de 40°C ou moins, le mélange liquide est séparé en phase ou couche aqueuse supérieure et en phase ou couche huileuse inférieure. La phase aqueuse contient une large part d'acide chlorhydrique aqueux
25 (environ 80 %) et un résidu d'autres composants, ainsi une faible proportion de 2,3-dichloropropanol. La phase huileuse inférieure contient une partie importante du 2,3-dichloropropanol obtenu (environ 80 %) et les résidus d'autres composants, tels que l'eau et une faible proportion de chlorure d'hydrogène. La phase aqueuse est recyclée
30 après séparation comme solvant pour l'étape de chloration, comme le montre la figure 1. La phase huileuse est utilisée dans l'étape de saponification subséquente, directement ou après récupération du 2,3-dichloro-1-propanol par distillation.

35 Caractéristiques intéressantes de l'étape de chloration

Comme mentionné plus haut, selon la présente étape de chloration, le 2,3-dichloro-1-propanol est obtenu avec une grande sélectivité.

De plus, la chloration ne souffre pas du tout des problèmes qui accompagnent les procédés classiques, tels que la séparation du solvant organique, la contamination du produit attendu par le solvant, et les pertes en produit attendu et en solvant durant la distillation.

(III) Etape de saponification

La réaction de saponification en elle-même est identique selon l'invention à celle des procédés classiques. En effet, le dichloropropanol réagit avec un alcali tel que la chaux, l'hydroxyde de sodium ou l'hydroxyde de potassium, pour former l'épichlorhydrine voulu. La réaction est généralement effectuée à une concentration de 10 à 50 % en poids de dichloropropanol à une température de 40 à 110°C, de préférence 60 à 100°C, sous pression réduite ou accrue, en utilisant un alcali dans une proportion de 1 à 1,5 équivalents, de préférence 1,03 à 1,3 équivalents, calculé sur 1 mole de dichloropropanol. Lorsque la réaction est effectuée à une faible température, il est préférable d'utiliser une pression réduite. La proportion mentionnée ci-dessus de l'alcali utilisé est la proportion pour 100% de dichloropropanol devant réagir. Lorsque la réaction est abaissée en-dessous de 100 %, la proportion d'alcali peut être celle mentionnée ci-dessus, calculée sur la proportion de dichloropropanol destinée à réagir.

La réaction de saponification selon l'invention peut être effectuée de diverses manières. Des exemples de réactions de ce type sont décrits ci-dessous.

(1) Les suspensions de dichloropropanol de départ et de lait de chaux sont introduites au sommet d'une colonne de distillation à plateaux, tandis que la vapeur est introduite par le fond de la colonne, comme le montre la figure 1. Le mélange azéotropique formé par l'épichlorhydrine obtenu et l'eau est porté à l'ébullition, à une température de 88°C. Ainsi, l'épichlorhydrine voulu est entraîné à la vapeur. Dans ce procédé, l'effet d'entraînement peut être renforcé par adjonction à la vapeur d'eau d'un gaz inerte tel que l'azote.

(2) Le 2,3-dichloropropanol ou une solution aqueuse de ce composé sont mélangés avec du lait de chaux en phase liquide, sous agitation. La réaction de saponification s'effectue ainsi.

(3) La réaction de saponification est effectuée en présence d'un solvant inerte pratiquement insoluble dans l'eau tel qu'un hydrocarbure (benzène, toluène) ou un hydrocarbure halogéné (1,2-dichloroéthane et 1,2,3-trichloropropane), tandis que l'épichlorhydrine est extrait avec le solvant.

Les procédés 2) et 3) mentionnés ci-dessus peuvent être effectués en opération continue ou discontinue. Pour la réaction continue, on peut utiliser soit une réaction dans une cuve à mélangeur soit une réaction à circulation dans un réacteur du type colonne. Dans ce dernier cas, le 2,3-dichloro-1-propanol de départ ou sa solution aqueuse et le lait de chaux peuvent être mis en contact mutuel soit dans des courants parallèles soit à contre-courant. De plus, après que la réaction de saponification ait été effectuée dans une certaine mesure dans les procédés (2) ou (3) mentionnés ci-dessus, une autre réaction peut être réalisée par un autre procédé.

Caractéristiques de l'étape de saponification de l'invention

L'étape de saponification selon l'invention présente les caractéristiques suivantes .

(1) Etant donné qu'un seul composant, le 2,3-dichloro-1-propanol, est saponifié dans le présent procédé de saponification, des conditions de saponification optimales peuvent être aisément sélectionnées.

Lorsque le 1,3-dichloro-2-propanol est inclus dans cette opération, comme dans les procédés classiques mentionnés plus haut, les conditions de saponification optimales ne peuvent être sélectionnées car la constante de vitesse de la réaction de saponification de l'isomère 1,3-dichloro avec $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est environ trente fois supérieure à celle de l'isomère 2,3-dichloro. En effet, lorsque les conditions de réaction sont adaptées à l'isomère 1,3-dichloro, la saponification souhaitée de l'isomère 2,3-dichloro ne peut être effectuée complètement et de ce fait, l'isomère 2,3-dichloro non réagi est évacué avec les eaux résiduaires. Ceci provoque des pertes indésirables en isomère 2,3-dichloro et pose aussi des problèmes de traitement des eaux usées. Au contraire, lorsque les conditions de la réaction sont adaptées à l'isomère 2,3-dichloro, les conditions de saponification deviennent

difficiles pour l'isomère 1,3-dichloro car la durée de la réaction est trop longue ou la température de la réaction est trop élevée, et des réactions secondaires indésirables telles que l'hydrolyse de l'épichlorhydrine désiré sont favorisées. Ainsi, le rendement en épichlorhydrine désiré sont limités.

Les problèmes des procédés classiques mentionnés ci-dessus n'existent pas dans le présent procédé de saponification, et de ce fait, l'épichlorhydrine désiré peut être avantageusement obtenu avec un rendement élevé, selon l'invention.

(2) Selon l'invention, étant donné que le 2,3-dichloro-1-propanol est obtenu à une concentration élevée avec un minimum de perte d'énergie dans l'étape précédente, les caractéristiques avantageuses suivantes peuvent être obtenues :

(a) Lorsque la saponification s'effectue suivant le procédé d'entraînement à la vapeur mentionné plus haut, l'énergie nécessaire à élever la température du mélange réactionnel peut être réduite au minimum et l'énergie nécessaire à l'entraînement à la vapeur peut être également réduite, en raison de l'efficacité élevée de cet entraînement. Dans le cas de la saponification - extraction mentionnée plus haut, l'énergie nécessaire à élever la température du mélange réactionnel peut être économisée et l'efficacité de l'extraction est élevée. De plus, dans tous les cas, le rendement de la réaction est accru par rapport à celui des procédés classiques.

(b) Etant donné que la quantité totale du mélange réactionnel devient faible, l'appareil dans lequel se déroule la réaction peut être petit et compact.

(3) Comme mentionné plus haut, selon les procédés classiques, 1 mole de HCl, calculée pour 1 mole de dichloropropanol obtenu comme produit secondaire dans l'étape d'hydrochloration précédente, est comprise dans la matière de départ de l'étape de saponification. Cependant, selon l'invention HCl n'est pas obtenu comme produit secondaire dans l'étape précédente, et la consommation excessive d'alcali pour la neutralisation ne se produit pas dans la présente invention.

EXEMPLE

L'invention va être mieux comprise à l'aide de l'exemple décrit ci-après sans y être limitée d'aucune façon.
Exemple.

5 (1) Production de l'alcool allylique de départ.

Une quantité de 500 ml d'un catalyseur comprenant du palladium, du cuivre et de l'acétate de potassium sur un support de silice, et ayant une dimension des particules de 2 à 3 mm, a été chargée dans un tube réactionnel en acier inoxydable, de 28 mm de diamètre intérieur.
10 Un mélange gazeux de 50,8% de N₂, 25 % de propylène, 4,9 % d'oxygène, 5,3 % d'acide acétique et 14 % d'eau (tous les % indiqués sont en volume), a été introduit dans le réacteur tubulaire à une allure d'introduction de 1,2 NM³ par heure. La réaction a été effectuée sous une pression de 4,5 atm (manométrique). La température de la réaction
15 était contrôlée à l'aide d'un bain d'huile de façon que la température maximale à l'intérieur du tube réactionnel, en régime permanent, se monte à 176°C. La quantité d'acétate d'allyle dans le gaz réactionnel obtenu était de 205 g/heure. Cela correspond à la sélectivité de 95,7 % calculée sur la proportion de propylène de départ ayant réagi.

20 L'acétate d'allyle obtenu ci-dessus a été recueilli en faisant refroidir le gaz réactionnel et une solution homogène a été obtenue en y ajoutant de l'acide acétique aqueux. La composition de la solution était de 27,6 % d'acétate d'allyle, 35 % d'acide acétique et 37 % d'eau
25 (tous les % indiqués sont en poids).

La solution a été introduite dans un tube réactionnel en verre ayant un diamètre intérieur de 25 mm et chargé de 500 ml d'une résine échangeuse d'ions fortement acide (type H⁺) à une allure de 1000 g par heure, à l'aide d'une pompe doseuse automatique et la réaction s'est
30 effectuée tandis que le niveau du liquide était maintenu à une valeur constante. La température de la réaction a été maintenue constante, à 80°C, par recirculation d'un milieu calorifique à travers la gaine prévue à l'extérieur du tube réactionnel.

La composition du liquide effluent était de 14,1 % d'acétate d'allyle,
35 43,2 % d'acide acétique, 34,5 % d'eau et 7,9 % d'alcool allylique (tout en poids). La solution hydrolysée obtenue a été distillée de façon à

produire une solution aqueuse à 81 % en poids d'alcool allylique.

(2) Chloration de l'alcool allylique.

En utilisant la solution aqueuse à 81 % en poids d'alcool allylique, obtenue en (1), comme matière de départ, la réaction de chloration, la séparation et la récupération du chlorure d'hydrogène, et la séparation de la phase organique riche en 2,3-dichloro-1-propanol ont été effectuées en continu, comme décrit ci-après.

L'appareil utilisé était constitué par une cuve destinée à la dissolution du chlorure d'hydrogène, dans laquelle le chlorure d'hydrogène est dissout dans des conditions de saturation dans un mélange d'alcool allylique et d'acide chlorhydrique aqueux à 35 %, un réacteur de première étape, un réacteur de seconde étape, une colonne à distiller pour la séparation du chlorure d'hydrogène gazeux du mélange réactionnel, et un décanteur pour la séparation du liquide provenant de la colonne à distiller en une phase aqueuse et une phase huileuse.

La cuve destinée à la dissolution du chlorure d'hydrogène était pourvue d'un réfrigérant pour évacuer la chaleur de dissolution. Dans cette cuve, du chlorure d'hydrogène gazeux provenant de la colonne à distillation est introduit dans un mélange d'alcool allylique et d'acide chlorhydrique aqueux à 35 %. Il est obtenu ainsi le mélange liquide de départ, saturé de chlorure d'hydrogène dissout. Le réacteur de première étape utilisé était en verre et avait un volume de 300 ml. Le réacteur de première étape était muni d'un agitateur, d'un thermomètre, d'une buse d'alimentation en liquide pour une matière de départ (c'est-à-dire, une solution aqueuse d'alcool allylique saturée de chlorure d'hydrogène), une buse d'alimentation en gaz pour du chlore gazeux et une sortie pour l'évacuation du mélange réactionnel. La température était contrôlée au moyen d'une enveloppe chauffante extérieure et d'un tube de refroidissement intérieur. Le chlore gazeux était introduit dans le liquide à travers un barboteur. Le mélange réactionnel était soutiré par un trop-plein de façon à garder un niveau de liquide constant et alimenter le liquide dans le réacteur de deuxième étape.

Les caractéristiques du réacteur de deuxième étape étaient similaires à celles du réacteur de première étape sauf que le volume était de 500 ml. Le mélange liquide évacué du réacteur de deuxième étape

était introduit dans la colonne à distiller. La colonne de distillation avait un volume de fond de 100 ml, un diamètre intérieur de 32 mm, et une hauteur de 50 cm, et le fond était chauffé au moyen d'un bain d'huile. Une quantité constante du liquide de fond était évacuée par le bas de la colonne de distillation au moyen d'une pompe et introduite dans le décanteur. Le sommet de la colonne de distillation était relié à la cuve de dissolution du chlorure d'hydrogène, de sorte que le chlorure d'hydrogène était recyclé.

Le décanteur était refroidi à l'aide d'une gaine extérieure. La couche supérieure (c'est-à-dire la phase aqueuse) était évacuée au moyen d'une pompe doseuse automatique, et recyclée dans la cuve de dissolution du chlorure d'hydrogène, et la couche inférieure (c'est-à-dire la couche huileuse) était soutirée au moyen d'une pompe doseuse automatique et envoyée dans l'étape de saponification subséquente.

Les résultats expérimentaux obtenus dans l'appareil mentionné ci-dessus étaient les suivants.

Au début de l'expérience, du chlorure d'hydrogène gazeux frais était fourni à partir d'une bouteille de gaz pour saturer la solution d'alcool allylique avec le chlorure d'hydrogène dissout. Cependant, après le commencement du recyclage du chlorure d'hydrogène depuis la colonne à distiller et le décanteur, c'est l'acide chlorhydrique à 35 % alimenté à partir de là qui était fourni. Le recyclage du chlorure d'hydrogène et de la phase aqueuse du décanteur, aussi bien que l'autre système, ont été stabilisés, et les résultats suivants ont été obtenus :

Une quantité de 50,2 g/heure d'alcool allylique aqueux à 81 % en poids, 13,8 g/h d'acide chlorhydrique aqueux à 35 %, et 114,2 g/h du liquide recyclé à partir du décanteur ont été introduits séparément dans la cuve de dissolution du chlorure d'hydrogène, à l'aide de pompes doseuses automatiques. Pendant que le chlorure d'hydrogène recyclé à partir de la colonne à distiller était dissout, la température était maintenue à 0°C. La composition du mélange réactionnel de départ de la cuve de dissolution du chlorure d'hydrogène était de 35,9 % de chlorure d'hydrogène, 34,9 % d'eau, 16,6 % d'alcool allylique, et

11,1 % de 2,3-dichloro-1-propanol (tout en poids). Ce mélange de départ était introduit dans le réacteur de premier étape. Dans ce réacteur de premier étape, 39,8 g/h (c'est-à-dire 12,6 Nl/h) de chlore gazeux étaient introduits. La température de la réaction
5 était maintenue à 0°C et le contenu du réacteur était maintenu à 140 ml. La durée de maintien était d'environ 40 minutes.

Dans le réacteur de deuxième étape, 15,2 g/h de chlore gazeux ont été introduits, tandis que la température de la réaction était maintenue à 0°C et que le contenu liquide était maintenu à 300 ml.
10 La durée de maintien était d'environ 80 minutes.

A la sortie du réacteur de deuxième étape, tout l'alcool allylique avait réagi. La composition à la sortie du réacteur de deuxième étape était de 38 % de 2,3-dichloro-1-propanol, 2% au total de 3-chloro-1,2-propanediol et de 2-chloro-1,3-propane-diol, 30 % de HCl, 29 % d'eau et 1% d'autres composants (tous les % étant exprimés en poids).
15

Le mélange liquide alimentant la colonne de distillation a été soutiré du fond de cette colonne à une température de 110°C sous pression atmosphérique, et introduit dans le décanteur. Le décanteur
20 était maintenu à une température de 30°C. Les couches supérieure et inférieure qui se sont séparées dans le décanteur ont été soutirées séparément. La couche supérieure (c'est-à-dire la couche aqueuse) a été recyclée dans la cuve de dissolution du chlorure d'hydrogène. La quantité de couche inférieure (huileuse) soutirée du décanteur
25 était de 112 g/h et contenait 76,7 % de 2,3-dichloro-1-propanol, 4,3 % de chlorure d'hydrogène et 16,2 % d'eau (% exprimés en poids). Le rendement en 2,3-dichloro-1-propanol attendu, dans cette étape, était de 95 %.

30 (3) Production d'épichlorhydrine par saponification du 2,3-dichloro-1-propanol.

La solution de 2,3-dichloro-1-propanol obtenue dans l'étape (2) ci-dessus, a été utilisée directement comme matière de départ pour la réaction de saponification. La colonne de saponification
35 utilisée pour effectuer simultanément la réaction consistant à éliminer l'acide chlorhydrique du dichloropropanol et l'entraînement à la vapeur de l'épichlorhydrine formé du mélange réactionnel immédia-

tement après la formation était constituée comme suit.

La colonne était en verre et avait un diamètre intérieur de 55 mm et une hauteur de 1500 mm. Dans la colonne, 10 plateaux perforés comportant 280 trous de 1 mm de diamètre et un tube de retour ayant une profondeur de 5 mm ont été placés, avec une distance entre les plateaux de 100 mm. La buse d'alimentation en vapeur a été ouverte sous le plateau le plus bas, de sorte qu'une quantité constante de vapeur a pu être introduite dans la colonne à travers un débitmètre. La buse d'introduction de liquide a été ouverte au-dessus du plateau supérieur et ainsi le dichloropropanol et une solution aqueuse alcaline ont été introduits dans la colonne. Le dichloropropanol et la solution aqueuse alcaline étaient envoyés par des pompes doseuses automatiques et mélangés immédiatement avant la buse d'alimentation de liquide. A partir du sommet de la colonne, le liquide distillé était recueilli à travers un réfrigérant. Un ballon de 500 ml a été fixé au bas de la colonne et le liquide de fond a été évacué par une pompe doseuse automatique de façon à maintenir le volume de liquide de fond évacué à 40 ml.

En utilisant l'appareil ci-dessus, 85,3 g/h de 2,3-dichloro-1-propanol et 32,3 g/h d'une suspension aqueuse à 9,5 % en poids de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ont été introduits dans la colonne à travers la buse de distribution de liquide, tandis que de la vapeur était introduite à travers la buse d'introduction de vapeur. La concentration du liquide d'alimentation en 2,3-dichloro-1-propanol était de 20 % en poids. Tandis que le liquide résiduaire était soutiré du fond de la colonne, l'opération continue était effectuée en 2 heures environ. Ainsi, le système réactionnel était stabilisé. Au bout d'une heure, des échantillons ont été prélevés au sommet et au pied de la colonne. La température de la partie intermédiaire des plateaux de la colonne était de 100°C. Les résultats d'analyse étaient les suivants.

Conversion du 2,3-dichloro-1-propanol : 88,2 % * 1
Sélectivité de l'épichlorhydrine : 97 %*2
Sélectivité de glycérol : 1,9 %
Sélectivité en d'autres produits : 1,1 %
Rapport H_2O /épichlorhydrine distillé au
sommet de la colonne : 1,5

* 1 : Conversion

$$= \left(1 - \frac{\text{2,3-dichloro-1-propanol dans le distillat}}{\text{2,3-dichloro-1-propanol dans le liquide d'alimentation}} \right) \times 100$$

5

* : Sélectivité

10

$$= \frac{\text{moles d'épichlorhydrine produite}}{(\text{moles de 2,3-dichloro-1-propanol introduit}) \times (\text{conversion})} \times 100$$

REVENDICATIONS

1 - Procédé d'obtention d'épichlorohydrine caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de :

- 5 (a) réaction de l'alcool allylique avec le chlore à une température de -30°C à 20°C, sous une pression de 0 à 10 atm (pression au manomètre), dans une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène contenant plus de 45 % à 70 % en poids de chlorure d'hydrogène, pour former le 2,3-dichloro-1-propanol ;
- 10 (b) séparation d'au moins une partie du chlorure d'hydrogène par chauffage du mélange réactionnel obtenu dans l'étape (a), pour récupérer le chlorure d'hydrogène sous forme de gaz ;
- (c) recyclage du chlorure d'hydrogène, récupéré dans l'étape (b), dans l'étape (a) ;
- 15 (d) séparation du mélange liquide résultant après récupération d'au moins une partie du chlorure d'hydrogène dans l'étape (b), en une phase aqueuse et une phase huileuse, par refroidissement du mélange liquide résultant à une température de 40°C ou moins ;
- (e) recyclage d'au moins une partie de la phase aqueuse séparée dans l'étape (d), dans l'étape (a) ; et
- 20 (f) réaction de la phase huileuse séparée dans l'étape (d), directement ou après augmentation de la pureté du 2,3-dichloro-1-propanol contenu dans la phase aqueuse, par une opération de séparation avec une solution ou suspension alcaline aqueuse, à une température de 40°C à 110°C, pour former l'épichlorohydrine.
- 25

2 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la proportion d'alcool allylique est telle que la proportion totale de l'alcool allylique et du 2,3-dichloro-1-propanol soit de 0, 1 à 30 5 parties en poids, calculé sur 1 partie en poids d'eau.

1/1

Fig. 1

